

公開特許公報

特許願 (一)
(2000円)
後記なし
昭和49年2月15日

特許庁長官 横山実業局

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発明者 佐島義夫 芦村吉英

氏名 井手文雄 (外3名)

4. 特許出願人 住所 東京都中央区東橋2丁目6番地

氏名 (603) 三井レイヨン株式会社
代表者 金澤義三5. 代理人 住所 東京都港区芝平野13番地 静光虎ノ門ビル
電話 504-0721氏名 弁理士 (6579) 岩木 順 (外3名)
49-018323 (外3名)

①特開昭 50-123764

④公開日 昭50(1975) 9.29

②特願昭 49-18323

③出願日 昭49(1974) 2.15

審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号 718845

684348

669248

669248

④日本分類

25WC/21.83

25WC/42.181

25WA294

2603E/62.21

⑤Int.C12

C08L 27/068

C08F 265/06

(C08L 27/06

(C08L 33/12)

物

3. 発明の詳細な説明

本発明は加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関するもので、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂を主成分にし、その中にポリメチルメタクリレートラテックスの存在下にステレンとアクリル酸エチルもしくはメタクリル酸エチルの混合物を重合して得た重合物をアニオン性界面活性剤で処理してなる二段重合物とからなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

塩化ビニルは良好な化学的物理的性質を有し、広く用いられているが、その意味で加工性が悪いといつて欠点がある。即ち、溶解粘度が高く、流动性が悪くかつ熱分解し易い為に成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化温度が遅く、ホールなどの混練操作等で速やかに粉体から均一な溶融物を得難く、溶融成形物の表面状態が劣悪になる場合が多い。可塑剤の添加によってこれらの欠点の一部を解決することはよく知られているが可塑剤の揮発逃散等の問題がある他に、機械的性質の

明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリ塩化ビニルもしくは80% (質量を以て同様) 以上の塩化ビニルを含む共重合体又はこれらの混合物99.9~80部 (質量部、以下同様) および

(2) 選元粘度 η_{sp}/c ($c = 0.102/100mL$ ローラルム中、25°Cにて測定、以下同様) が2.0以上であるポリメチルメタクリレート2.0~6.0部を含むラテックスの存在下に選元粘度が1.0以下となるようステレン8.0~80.0%とアクリル酸エチルもしくはメタクリル酸エチル7.0~2.0%との单量体混合物 (以下、固成分といふ) 8.0~4.0部を混合させ、この生成共重合体に対して0.1~5.0%のアニオン性界面活性剤を添加して得られるうちも以上が2.0~80.0%の粒子径を有する二段重合物を1部からなることを特徴とする良好な加工性を有する塩化ビニル系樹脂組成

5

10

15

20

20

低下をもたらす。また、硬質樹脂の用途分野においてはかかる解決すら認めない。

一方、是時間の成形中変らぬ光沢を付与したり、ゲル化速度をはじめたり、深絞り成形を可能にしたり、成形品の表面を平滑にしたり、あるいは金属面への粘着性を低下させるととによって生産性を向上させたりする、いわゆる加工性の向上を目的として結果から塩化ビニル樹脂と相容性を有する共重合体を加工助剤としてブレンドすることが検討されてきた。しかし、上述の要求を適切に満足する方法は東だかつて提案されていない。例えば、メチルメタクリレートとステレンとの共重合体をブレンドする方法（特公昭52-4140）は極く微かな表面粘度の低下をもたらすに過ぎず、又成形品の表面を平滑にする効果もわずかである他金属面への粘着性の改善などは全く認められない。ステレンとアクリロートリルとの共重合体をブレンドする方法（特公昭52-6246）は得られる成形物の熱安定性が悪く、ゲル化速度、深絞り等に与える効果は殆んど認められない他、滑性向

上の効果も全く認められない。

これらのものに較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公昭40-6811、同48-1865）ゲル化速度の促進効果が大きく、又、特に荷物での引張伸度が増大するなど二次加工性改善が大きいが、一方で伸びしフィルムの光沢の欠缺、未ゲル化物（フィッシュアイとも呼ばれる）の発生等の弊点を有し最終製品の商品価値を低下する。

近年、シートあるいはフィルムの成形方法としてカレンダーリングがその主張性を増しつつあるが、上記メチルメタクリレート共重合体は本質的に金属面への粘着性が大きい為に、これらと配合してある塩化ビニル系樹脂との混合組成物は、仕上げユーリ面に対する粘着性が増加し、そのためシートやフィルム表面に欠陥を生じるという欠点をも有している。更には、上記粘着性に加えてメチルメタクリレート共重合体は溶解粘度が高く、これら粘着性と溶解粘度の高さが原因となって成形時におけるトルク（混練抵抗）が著しく

増大し、生産性を低下せしめると言々欠点が見出されている。これらの欠点を改善する目的で種々の滑剤の併用が検討されているが、塩化ビニル系樹脂成形物の物理的性質を保持するうえからその使用量には上限があるため満足すべき効果は期待できない。

さらに、メチルメタクリレート共重合体は、重合体のガラス転移温度(T_g)が高いため、乳化重合にて合成したエマルジョンを解析して得られる粉体は、1 μ 以下の微小な粘度を有する粉体を多量に含み極めて作業性が悪く、生産工場上、種々の困難を作り出す。

上記欠点を補足するため、懸濁重合によって見合すれば生成重合体の粒子が大きくなる(約100 μ)、粉体取扱い上、有利であるが、これを塩化ビニル樹脂に配合しても、粒子の見掛けの結果エネルギーが大きいために、塩化ビニル樹脂への分散性が悪く、所詮ブックが多発し、良好な成形物が得られない。

前述メチルメタクリレート系樹脂の優れた加工

特性を保有しながら且つ、優れた滑性持続性をも併用するには、ポリメチルメタクリレートの形状を複数することなく、更に滑性の優れる物質を何らかの方法で添加させ、好ましくは、ポリメチルメタクリレートの粒子の周囲に層に存在させてやれば良いと思われる。

以上の構造のもとに本発明者等は広範囲を検討を重ねた結果、まず、メチルメタクリレートを重合して重元粘度がsp/g(0=010g/100gタロコホルム中、25℃で測定)が2.0以上の重合体(内成分)を得、この重合体のタテックスをステレンとアクリル酸エチルもししくはメタクリル酸エチルとの混合物(内成分)を添加して、内成分の重合体の重元粘度がsp/gが1.0以下となるように重合し、更に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる二段重合物を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、ポリメチルメタクリレートの有する二次加工性を具備したまた、優れた滑性持続性を有し、しかも成形トルクの小さな塩化ビニル系樹脂成形物が得られることが判

明した。

本発明に係る塩化ビニル系樹脂組成物は、

(1) ポリ塩化ビニルを含む共重合体 99.9～80%以上
の塩化ビニルを含む共重合体 99.9～80%以上、お
よび

(2) 過元粘度 η_{sp}/c が 2.0 以上であるポリメチ
ルメタクリレート (A 成分) 20～60 部を含
むラテックスの存在下に過元粘度 η_{sp}/c が 1.0
以下となるようにステレン 0.1～60% とタ
リル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル
70～20% との単量体混合物 (B 成分) 60
～40 部を重合させ、この生成共重合体に対し
て 0.1～6% のアニオン性界面活性剤を加え
得られる、95% 以上が 30～800 μ の粒子
を有する二段重合物 0.1～20 部からなるこ
とを特徴とする。

この塩化ビニル系樹脂組成物は、透明性を維
持し、高溫時にかける伸長が大きいなどポリ塩化
ビニル樹脂よりも二次加工性に優れ、なおかつコロ
ール面からの耐候性などの特徴の長期持続性に優

低分子量の(B)成分重合体が極めて均一に分散した
状態で存在する形態をとっている。かくして、優
れた耐候性が得られるのである。

この思想は滑性、あるいは金属面からの耐候性
などを新しい観点から塩化ビニル系樹脂の加工特
性を検討するうえに極めて有用であり、例えば(B)
成分あるいは(B)成分重合体をそれぞれ単独配合し
ても優れた滑性は得られないし又、(B)成分重合体
の存在下で(A)成分単量体の重合を起こった場合、
即ち、本発明と全く逆の合成方法 (逆二段重合)
をとった場合 (この方法は最近、米国のロームア
ンドペース社より特許権が発行された。フランク
2,101,834 および米特許第 3,104,637
参照) はともと滑性効果を内蔵している(B)成分
の重合体の表面を粘着性が大きいポリメチルメタ
クリレート (A 成分) で覆ってしまう為に金属面
からの耐候性あるいは滑性の長期持続性などの当
初の目的を十分に達成することはできない。また、
高溫下での伸長、ゲル化速度等が非常に小さくな
り二次加工性に悪影響を及ぼす。これは、グラフ

れ、かつ、成形時にかけたトルク (過渡抵抗) が
小さいために高速成形が可能であるなどの特徴を
有する。

(1) 成分の塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニル、
または 80% 以上の塩化ビニルと 20% 以下の他の
の共重合可能なモノエチレン系不飽和化合物から
なる共重合体であって、通常塩化ビニル系重合体
と呼ばれる重合体がこれに含まれる。これらは混合
物であってもよい。

次に (B) 成分について詳しく説明する。

本発明の(B)成分の特徴の一つは、重合体の組成
にあり、他の一つは、アニオン性界面活性剤処理
により塊状粒子が膨大化された点にある。まず、
重合体の組成について説明する。

(B) 成分を構成する重合体は、塩化ビニル系樹脂
と相溶性が大であるポリメチルメタクリレート相
(A) 成分) の存在下でステレンとアクリル酸エス
テルもしくはメタクリル酸エスチルとの単量体混
合物 (B) 成分) を重合せしめて得られ、分子量の
大きいポリメチルメタクリレートの量の割合に、

ト活性からみて、上記の如き方法では、メチルメ
タクリレート (A) 成分) の多くが(B)成分重合体上
にグラフトすることが考えられ、従って(A)成分と
(B)成分重合体のそれぞれの特徴を相殺するであら
うことからも理解できるところである。

本発明の思想に近い他の手段としては(A)成分の
単量体、(B)成分とをそれぞれ別個に重合後、ラテ
ックス状で混合して接着する方法が考えられる。
この場合は、上記逆二段重合物よりも滑性に優る
が、本発明には及ばない。さらに、この方法は強
めて製造しにくいという難点がある。即ち(A)成分
単量体と(B)成分をそれぞれ別個に重合したのちに、
ラテックス状で混合するという手順が複雑である
ことに加え(B)成分重合体の見掛け上のカラス転移溫
度が常温以下である為にラテックス混合物を接着
しても、塊状粒子は膨大 (1,000 μ 以上) となり、従って、これを丸棒兼クラッシャー等を用い
粉碎する工程が必要となる。これらの比較は後記
実験例 (表 1) に実験されるおりである。

本発明の(B)成分の合成において、(A)成分の存在

5

10

15

20

5

10

15

20

下で偶成分子重合すると、恐らく部分溶解した水溶性のポリメチルメタクリレートのエマルジョン粒子の表面に疎水性の偶成分子が侵入して重合を開始し、結果として内側に偶成分子、外側に偶成分子という配置を有する極めて取扱いの分段状態が実現するものと考えられ、偶成分子と偶成分子とのそれぞれの相別効果によって優れた加工特性を発揮すると言説される。クラット活性的には、偶成分子が偶成分子上にクラットする確率は極めて低いが、偶成分子の存在下で偶成分子を重合することによって上記の如き理屈的な分段状態が得られるのであろう。

次に各成分の説明をおこなうと、メチルメタクリレート成分（偶成分子）は約、偶成分子の合計量100部に対して20～60部が適当であり、好みしくは40～50部である。60部を超えると、ポリメチルメタクリレートの毒性が強くなりすぎて本来の目的の活性が損われる。20部未満では、活性以外の二次加工性が全く損われると他に活性の持続性も悪くなる。

偶成分子の分子量が大であることは一つの特徴で

もしくは、メタクリル酸エステルは70～20%、好みしくは50～80%である。ステレン含量が偶成分子中50%を超えると活性が低下する生成物の透明性が損われる。一方、ステレン含量が20%未満、即ち、アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステル含量が50%を超えると、最終生成物のガル化率が極端に悪くなってしまう為に、金属面からの離型性、押出性などが小さくなり、活性が損なわれる結果、良い加工特性を示さない。

アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ユーブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ローブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート等が挙げられ、特にガラス転移点の低い高分子、例えば、ローブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレ

特開昭50-123704(4)
あり、還元粘度 η_{sp}/c が2.0以上であることが、優れた二次加工性ならびに持続性を發揮する為に必要である。 η_{sp}/c が2.0未満では、ポリメチルメタクリレート本来の加工特性に及ぼす効果が認められないと他に、低分子量の偶成分子重合体との相溶効果も小さく、持続性も低い。

偶成分子数（偶成分子の合計量100部に対する40～80部、好みしくは50～60部である。既述述べたよりPC40部未満では活性が損われる、80部を超えると二次加工性および活性が失われる。

偶成分子重合体の特徴は、分子量が極めて低いことであり、偶成分子重合体単体の還元粘度 η_{sp}/c を1.0以下にすることが優れた活性を得る為に必要である。好みしくは、 η_{sp}/c が0.8～0.9である。 η_{sp}/c が1.0を超えると、偶成分子重合体の特徴である滑剤的効果が失われ、最終的に二段重合物は優れた滑性を示さない。

偶成分子を構成するステレンは80～80%好みしくは60～70%、他方のアクリル酸エステル

等は効果が顕著である。これらは、それそれ単独あるいは二種以上同時に使用できる。

偶成分子の結合様式は、単量体を混合した状態で添加し重合して得られる場合、即ち、ステレン成分と（メタ）アクリル酸エステル成分が共重合の形をとらせることが必要であり、ステレンにアクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルをクラットさせたり、又は、その他の結合様式をとらせてはならない。生成物のままで、ステレン等の結合がプロック的に存在すると最終生成物を塩化ビニル系樹脂に混合した生成物は透明性を失うことがある。

二段重合物には乳化重合法に従って調製する。乳化剤としては通常知られるものが使用でき、また、重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系のものが用いられる。重合体の還元粘度 η_{sp}/c は一概に行われてはいるようない連続移動剤、重合温度等を適宜選定することにより任意かつ容易に調節できる。

次に二段重合体の裏面粒子のアニオン性界面活性

性剤による肥大化処理について述べる。

上に述べた如く、ポリマー組成を定めることによって、二次加工性、耐性持続性をはじめ、種々の優れた特性が得られる。しかしすでに述べたようにメタルダイクリート系重合体は、それ自体のガラス転移点が高いために、凝固条件の選択が狭く、凝固粒子が極めて小さく、作業性が劣るしく思ひ他二次加工性の向上につながる高融粘度の高さが、反面、成形加工場での押出しトルクの増大に繋びつく為に、高速成形などには、不適であると言ふ一次加工性上の大きな問題点がある。

アニオン性界面活性剤による処理はこれらの問題点を解決するものである。即ち、二重重合体に対しより多くのアニオン性界面活性剤を加え、機械化させることによって、凝固粒子の肥大化反応を生じさせ、95%以上が20~800μの粒度分布を有するような重合体を合成することによって、上記作業性の問題は勿論のこと、更に滑性持続性が良好になる他、押出しトルクの増大といふ一次加工上の問題点も解決する。

塩、フェニルポリエトキシアルキルアルコールエーテル塩、ジアルキルスルホコハタ酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタレンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの組合物などが挙げられる。これらは2種以上を同時に使用してもよい。

添加量は、エマルジョン度の重合体に対して、0.1~5%である。0.1%未満では所望の肥大化が達成されず、またトルクも増大する。5%を超えると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が低下する。

上記アニオン性界面活性剤は水溶液の形態で重合体ラテックス中に添加し、酸を含む凝固液中で凝析、固化させるが、重合体ラテックスの凝析後、アニオン性界面活性剤を加え、つづいて凝固化反応を進行させても、本発明の要因する肥大化反応は容易に進行する。

凝固剤は、使用するアニオン性界面活性剤の種類によって使いわけられるが、一般に酸性物もしくは、酸、塩酸用系が宜ましい。

上記現象についての理論的解明は完全ではないが、次の如く概説される。すなわち、アニオン性界面活性剤が、エマルジョン粒子の表面に吸着され、酸を含む凝固液との接触による凝固過程で、粒子間の衝突が遅延される間に脱離の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。かくして、1μ以下の直径は容易に20μ以上の肥大化粒子になる。

又、上記粒子の表面に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合、一極の荷物としての働きを持つため、滑性に優れる二重構造物自体の作用と相俟って成形時のトルク増大が抑制され、しいては優れた二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れる重合体組成物となる。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルカルボン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ

添加剤としては、上記アニオン性界面活性剤のほかにカチオン性界面活性剤、ノーニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、それらの効果は著しく小さい。また、例えば、ジオクタデルオクタエート(以下DOP)はこれを多量に用いるならば、粒子の肥大化が生じるが、生成粒子を塩化ビニル樹脂に配合すると無数のブリを発生するので好ましくない。

上記処理液の重合体は、乾燥中に、二次凝聚によって見掛け上、800μ以上の粗粒子ができることがあるが、これは例えば、ヘンシエルミキサーなどで容易に粉碎され、かくして95%以上が20~800μの粒度を有する共重合体が得られるのである。

かかる二重重合物(即重合)の塩化ビニル系樹脂に対する配合割合は、得られる組成物100部に高さ0.1~2.0部である。0.1部未満では配合による効果が殆ど出現せず、逆に2.0部を超えると塩化ビニル系重合体本来の物性がいかされない。

以上述べた如く、不透明で規定する各要件を全て満足するように合成された二段重合物を用いて初めて優れた加工特性、滑性を有する塩化ビニル系樹脂組成物が得られるのである。

二段重合物(1)と塩化ビニル系樹脂(1)との混合は、一般に常用される方法に従って行うことができる。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、光沢剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について本発明をさらに詳細に説明する。実施例中「 μ 」および「 η_{sp} 」はそれぞれ重量 μ および質量 μ を意味する。

実施例 1

搅拌棒および逆流冷却器つき反応容器に蒸留水 360 部、ジオクチルスルファ・琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.8 部、メチルメタクリレート 50 部、およびヨーオクチルメルカバタン 0.015 部とを仕込み、容器内を密閉にして置換した後：搅拌下、反応容器を 65℃に昇

温モニエウム 0.2 部、ステレン 60 部、ループテルアクリレート 40 部およびヨーオクチルメルカバタン 3.0 部とを重合して一段重合物(比較例 4)を得た。

比較例のラテックス 50 部と比較例 4 のラテックス 60 部とをラテックス状で混合したのち攪拌し比較例 1 を得た。

同様な反応容器内に蒸留水 250 部、ジオクチルスルファ・琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、ステレン 80 部、ループテルアクリレート 20 部およびヨーオクチルメルカバタン 1.5 部を仕込み 65℃にて 5 時間重合後、50 部のメチルメタクリレートと 0.015 部のヨーオクチルメルカバタンの混合物を 1 時間にわたりして搅拌し、添加終了後、更に 5 時間重合を继续し、反応を完結させ、比較例を得た。

又、蒸留水 260 部、ジオクチルスルファ・琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 60 部、ステレン 80 部、ループテルアクリレート 20 部およびヨ

特開 昭50-123764(6)
温し、5 時間加熱搅拌した。続いて、ステレン 80 部、ループテルアクリレート 30 部およびヨーオクチルメルカバタン 1.5 部の混合物を 1 時間にわたりて添加し、添加終了後、更に 5 時間搅拌して重合を終了した。このラテックスを冷却後エマルジョン中の混合物に対して 8 分のオレイン酸カリウムを添加し、塩化アルミニウムにて塩析し、汎過、水洗、乾燥して試料 1 を得た。

試料 1 の粒度分布を測定したところ、 $800 \sim 160 \mu = 16.9\%$, $150 \sim 100 \mu = 38.8\%$, $100 \sim 60 \mu = 35.5\%$, $60 \sim 20 \mu = 18.1\%$, 20μ 以下 = 0.2% であった。

同様な反応条件下にて、蒸留水 250 部、ジオクチルスルファ・琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 1.0 部およびヨーオクチルメルカバタン 0.015 部とを仕込み 65℃にて 5 時間重合して、一段重合物(比較例 5)を得た。

同様にして、蒸留水 260 部、ジオクチルスルファ・琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸ア

ノオクチルメルカバタン 1.5 部とを仕込み 65℃にて 5 時間重合して比較例 6 を合成した。

又、試料 1 と全く同一組成で、オレイン酸カリウムを添加しない場合を比較例 7 とした。

この場合の粒度分布は、 $800 \sim 150 \mu = 11.4\%$, $150 \sim 100 \mu = 15.6\%$, $100 \sim 60 \mu = 15.9\%$, $60 \sim 20 \mu = 24.3\%$, 20μ 以下 = 32.9% であった。

上記各試料の 8 部をポリ塩化ビニル(平均重合度 715) 1.0 部、ジブチルジマレート 2.0 部、エボキシ系可塑剤 1.3 部、滑剤 0.4 部とヘンシェルミキサーにて混合し、内圧 1.20 MPa にてアレンードを終了し、其の後の加工特性を試験した。測定結果を表 1 に示す。

表 1 から明らかなように、内成分あるいは外成分のそれぞれを単独でブレンドした場合(比較例 1, 4)あるいは内成分を共重合体にしてしまった場合(比較例 5)等は滑性への効果は全く認められない。

逆二段重合(比較例 2)ならびにラテックス

5

10

15

20

25

30

共での混合物(比較例2)の滑性は、他の比較例よりは大であるが、ロール脱り時間と共に滑性が低下し、滑性の持続性がない他、押出量も小さく、且つ高温下における押出量及びゲル化速度が低く、二次加工性に劣る。

オレイン酸カリウムを添加しない組合(比較例6)はトルクが大である。

以上余白

特開昭50-123764(6)

混合物の組成物及び各部分の割合 (%区分)	加工性						滑性 MMA / MMA + BPO %	最高引 張強度 kgf/cm ² (50 mm)	最大トル ク / kgf (50 mm)			
	ロール滑性 SA 3.5 SA 6 / 押出 速度 kgf/cm ² BPO %			押出量 kgf 10 15 20 kg/min								
	押出 速度 kgf/cm ²	kgf 10 15 20	kgf 10 15 20	kgf 10 15 20	kgf 10 15 20	kgf 10 15 20						
実例 A	50	30	+	30-20	0.6	4.2	4.2	4.2	632	210	1.8	3.5
比較例 1	60	30	+	30-20	0.6	4.0	3.8	3.6	630	181	1.8	-
2	60	30	+	30-20	0.6	2.5	3.0	3.8	3.8	278	178	2.0
3	100	30	0	-	3.0	2.0	2.5	2.5	280	280	0.8	5.5
4	0	-	-	10/40	0.6	3.1	3.0	2.8	2.6	262	166	4.8
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												

表 1 融合物の合成方法の影響

符号の説明

- : 固成分重量体の重合後固成分を添加して重合
- +: 固成分と固成分重合体とをラテックス状で混合
- : 固成分の重合後、固成分重量体を添加して重合
- *1 メチルメタクリレート
- *2 メチルメタクリレートの η_{sp}/c
 $c = 0.10 g/100 ml$ クロロホルム、
25°C で測定
- *3 ステレン
- *4 ラーブチルアクリレート
- *5 ステレンとラーブチルアクリレートとの共重合体としての η_{sp}/c 、あらかじめ作成した過酸カルボン酸の量と η_{sp}/c の検量線より算出
- *6 6インチロールを用い、ロール脱離り墨炭(2本ロール) 200°C および 195°C、ロール間隔 2 mm にて試料 200

を過酸カルボン酸過酸ロール表面からの剥離性を比較した。評価は 6 点法とし 6 が剥離性最高、1 を剥離性最小としてある。即ち数値が 6 に近い程、滑性が大になることを示す。

*7 2.5 の押出量を用いて一定の押出条件(回転数 4.0 rpm, $C_1 = 1.20$, $C_2 = 1.80$, $C_3 = 1.80$, $C_4 = 1.90$, ダイス = 1.90 mm)にて厚さ 1.2 mm の T-メイシートを成形しその吐出量を測定した。

*8 上記 T-メイシートを 185°C にて加压プレスして厚さ 1 mm のプレス板を作成後ダンベル試片として、150°C にて調温したテンション引張試験機を用いて破断伸度を測定、引張速度 50 mm/min

*9 プラスチックダーピーステコーダーを用いて測定した時の最大トルクに到る迄の時間を示し、値の小さい程ゲル化が速

5

10

15

16

20

(温度 190°C, 回転数 30 rpm
充填量 60%, 予熱 5 分)

※10 最大トルクを同一条件で測定したときの

トルクの小さな程押出し抵抗が小
さい。

実験例 2

実験例 1 で合成した試料 a と全く同様な手順で、
ローオクテルメルカブタン量のみを変えて、各試
料を合成した。

即ち、(a)成分は試料 a のそれと同様であるが、
(b)成分は 5.0 部のメチルメタクリレートと 0.006
部のローオクテルメルカブタンを用いて γ sp/c が
よりとなるように合成した試料(b)を合成した。同
様に、(c)成分は 0.25 部のローオクテルメルカ
ブタンを用いて γ sp/c が 2.0 となるように試料
(c)を合成した。全く同様にして、0.05 部のユー
ーオクテルメルカブタンを用いて γ sp/c が 1.0 とな
るよう重合した(b)成分を有する比較例 7 および
0.25 部のユーオクテルメルカブタンを用いて

(d)成分の γ sp/c が 2.0 未満になるとロール滑
性、吐出量などの滑性が低下する(比較例 7, 8)。
一方、(d)成分重合体の γ sp/c が 1.0 以上になると、
ロール滑性、吐出量などの低下が著るしい(比
較例 9, 10)。本発明例の範囲ではロール滑
性、吐出量共に優れており、最大トルクも小さく、
かつ、高温引張強度などの特性も良好している。

以下余白

表 2 各種分の γ sp/c の影響

成 分	二段重合物の組成(モル比)及び各成分の割合						加工特性						最高引張 強度(kg/cm ²)	最大トル ク(kg·m)	
	MMA	γ sp/c	SL/PA	VPO/C	6	10	15	20	吐出量 (g/分)	押出し性 能(%)	吐出量 (g/分)	押出し性 能(%)			
実験例	50	5.0	40/20	0.6	42	42	42	51.4	21.6	38	35	35	11	39	
	50	3.0	30/20	0.6	42	42	42	50.2	21.0	35	34	34	11	39	
	50	2.0	30/20	0.6	42	42	42	49.7	20.6	35	34	34	11	39	
比較例	7	5.0	1.0	80/20	1.6	39	39	35	85.2	18.6	—	—	—	—	—
	8	5.0	0.5	80/20	1.6	35	35	33	80.4	17.6	—	—	—	—	—
比較例	9	50	3.0	50/20	4.1	42	42	42	62.8	21.1	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
	10	50	3.0	50/20	4.1	42	42	42	62.8	21.1	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6

実験例 9

実験例1、試料4の合成におけると同様な反応条件下て、(A)成分と(B)成分の含量を変えて各試料を合成した。(B)成分のステレンとローブチルアクリレートとの比は全て6.0対4.0(重量比)に一定とし又、ヨークタチカルカブタンは、メチルメタクリレートに対して0.08モルステレンとヨーブチルアクリレートとの混合物に対しては8.0%として、(A)成分および(B)成分重合体のりsp/cを一定にした。

既ち、最終生成物において6.0モルのメチルメタクリレートと2.4モルのステレンおよび1.6モルのローブチルアクリレートとからなる試料1、4.6モルのメチルメタクリレートと3.8モルのステレンおよび2.2モルのヨーブチルアクリレートとからなる試料2、8.0モルのメチルメタクリレートと4.2モルのステレンおよび2.8モルのローブチルアクリレートとからなる試料3、2.0モルのメチルメタクリレートと4.8モルのステレンおよび3.8モルのヨーブチルアクリレートとからなる試料4をそれぞれ合成した。

更に、8.0モルのメチルメタクリレートと1.2モルのステレンおよび8.0モルのヨーブチルアクリレートとからなる比較例11を、7.0モルのメチルメタクリレートと1.8モルのステレンおよび1.2モルのヨーブチルアクリレートとからなる比較例12を、又、1.0モルのメチルメタクリレートと5.4モルのステレンおよび8.6モルのヨーブチルアクリレートとからなる比較例13をそれぞれ合成した。

上記の各試料は、4.0モルのステアリン酸ソーダを用いて練固したが、粒度分布は試料1とほほ同一直であった。

上記の試料の各8.0gを実験例1と同様を操作にて塩化ビニル樹脂に配合し、その加工性を測定した結果を表3に示す。

(B)成分のメチルメタクリレート含量が、6.0%より大であるとロール滑性、吐出量共に極端に低下していく(比較例11、12)。

又、(B)成分含量が8.0%未満になるとロール滑性、吐出量が共に低下する他に、グル化速度が著しく低下する(比較例13)。

表3 試料量の影響

試料 No.	二重重合物の組成物及び各重合成分の モル比 MMA(sp/c) 11 12 13 14 15 16	重合分 子量 11-16 17-21	加工性						グル化速度 最大トルク (kg·m) Table 3 11-16 17-21
			ロール滑性 200°C 時間 6 10 15 20			吐出量 (g/分) Table 3 11-16 17-21			
			6	10	15		16	21	
比較例 11 12 13 14 15 16	9.0 7.0 3.0 3.0 3.0 3.0	12.8 18.12 3.6 3.6 3.6 3.6	6.6 6.6 3.8 3.8 3.8 3.8	13.3 13.3 3.1 3.1 3.1 3.1	3.0 3.4 4.0 4.0 4.0 4.0	84.2 84.2 6.6 6.6 6.6 6.6	0.68 0.68 0.69 0.69 0.69 0.69	39 39 38 38 38 37	1 1 1 1 1 1
実験例 1 2 3 4 5 6	6.0 4.6 3.0 3.0 3.0 3.0	24.76 59.32 42.38 48.32 3.6 3.6	0.6 0.6 0.6 0.6 3.6 3.6	3.9 4.2 4.2 4.0 4.0 4.0	3.9 4.2 4.2 4.0 4.0 4.0	49.6 52.8 51.4 48.8 48.8 48.8	1.0 1.9 1.4 1.8 1.8 1.8	39 38 38 38 38 37	46 46 46 46 46 46
比較例 17 18	1.0 1.0	54.36 54.36	0.6 0.6	3.6 3.6	3.5 3.5	2.5 2.5	3.6 3.6	35 35	1 1

実験例 4

実験例1、試料1と同じ手順に従って、リゴベが3.0であるメチルメタクリレート重合体(4.0モル)を5.0モル合成し、混じて1.6モルのヨークタチカルカブタンと4.0モルのステレンおよび1.0モルのヨーブチルアクリレートを同じ手順で指加算合して試料5を得た。同様にして(B)成分がステレン2.0モルとヨーブチルアクリレート8.0モルとからなる試料6を、ステレン4.0モルとヨーブチルアクリレート6.0モルとからなる比較例14を得た。更に、ステレン5.0モルとヨーブチルアクリレート4.5モルとからなる比較例15を得た。アニオン活性剤としては、8.0% (重合体に対して) のポリオキシエチレンアルキルエーテルフッ素オートを用いた。

上記試料の各8.0gを実験例1で示した操作と同様に塩化ビニル樹脂に配合し、加工特性を測定した。結果を表4に示す。

(B)成分のステレン含量が8.0%を越えるとロール滑性、吐出量共に低下する他に、試物性を損う

ようになる(比較例1.4)。

当成分のステレン含量が極端に低いと溶性が低下する以外に、グル化速度が著しく低下する(比較例1.5)。

以下余白

表4 当成分の局活性の影響

当成分 St/MA %	当成分 St/MA %	ロール滑性 f	吐出量 5 10 15 20 g (g/分)	最大トルク Dmax kgf/cm	最大トルク Dmax kgf/cm	溶性 Dmax kgf/cm	溶性 Dmax kgf/cm	加工性			
								二成分の組成割合			
								5	10	15	20
比較例 1.4	50 30	45/5 65/5	0.6 0.6	35 40	32 40	32 40	35 40	50.1 50.1	1.1 1.1	3.5 3.5	9.6 9.6
発明例 1	50 60	30 20	60/10 30/20	0.6 0.6	40 42	42 42	42 42	50.2 50.2	1.2 1.2	3.8 3.8	9.8 9.8
発明例 2	50 60	30 30	20/30 20/30	0.6 0.6	40 40	40 40	40 40	50.0 50.0	1.3 1.3	3.8 3.8	9.2 9.2
比較例 1.5	50 60	30 30	5/45 5/45	0.6 0.6	36 36	35 35	35 35	62.9 62.9	4.8 4.8	— —	14.8 14.8

*1.1 吐出量の測定に用いたマーティンートを185℃にて加圧プレスして厚さ2mmのアレス板を作成し、JISX-6714に準じて盤面を測定した。値値が小さい程透明性に優れている。

実験例 6

実験例1で用いた反応容器を用いて試料8と同様を合成半胱酸で9.0%が2.0のポリメチルメタクリレート(4成分)4.5部を調製した。既にステレン8.8部と2-エチルヘキシルメタクリレート8.2部とエーオクタデカルカブタノン2部とから9.0%が0.4の4成分重合体を有する試料1を合成した。同様にして、当成分がステレン8.8部とエチルアクリレート3.2部とからなる試料8とメチレン8.8部とメチルアクリレート3.2部とからなる試料9と、ステレン8.8部とブチルメタクリレート3.2部とからなる試料10と、ステレン8.8部と2-エチルヘキシルメタクリレート3.2部とからなる試料11と、更にステレン8.8部とメチル

メタクリレート2.2部とからなる試料12をそれぞれ合成した。テーオン性表面活性剤としては、E6(重合体に対して)のステアリン酸ソーダを用いた。

上記試料の各部を用いて実験例1で示したような操作で塩化ビニル樹脂の加工性を測定した。結果を表6に示す。各試料はいずれもロール滑性、吐出量、最大トルク共に良好な結果を与えた。

以下余白

二重重合物の組成(%)		組成分率(%)			
(A) 成分 (B) 成分	ステアリン酸ソーダ	300-100-60-20-20(以下)	組成	成形	成形
MMA mg/g	PEI mg/g	(ml/g)	(ml/g)	(ml/g)	(ml/g)
比試料					
16	4.5	5.0	33.22	0.3	0.9
17	4.5	5.0	33.22	0.3	0.95
本実験例					
1	4.5	5.0	33.22	0.3	0.9
2	4.5	5.0	33.22	0.3	0.95
3	4.5	5.0	33.22	0.3	0.95
4	4.5	5.0	33.22	0.3	0.95
比試料					
18	4.5	5.0	33.22	0.3	0.95

二重重合物の組成 時間 加工等										
組成分	A			B			C			時間
	MMA mg/g	PEI mg/g	時間							
本実験例										
1	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
2	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
3	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
4	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
5	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
6	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
7	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
8	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
9	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
10	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
11	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
12	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
13	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
14	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
15	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
16	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
17	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
18	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
19	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
20	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
21	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
22	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
23	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
24	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
25	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
26	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
27	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
28	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
29	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
30	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
31	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
32	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
33	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
34	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
35	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
36	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
37	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
38	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
39	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
40	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
41	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
42	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
43	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
44	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
45	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
46	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
47	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
48	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
49	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
50	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
51	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
52	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
53	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
54	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
55	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
56	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
57	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
58	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
59	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
60	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
61	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
62	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
63	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
64	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
65	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
66	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
67	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
68	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
69	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
70	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
71	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
72	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
73	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
74	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
75	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
76	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
77	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
78	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
79	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
80	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
81	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
82	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
83	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
84	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
85	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
86	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
87	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
88	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
89	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
90	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
91	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
92	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
93	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
94	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
95	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
96	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
97	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
98	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
99	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
100	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
101	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
102	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
103	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
104	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
105	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
106	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
107	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
108	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
109	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
110	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
111	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
112	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
113	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
114	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
115	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
116	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
117	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
118	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
119	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
120	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
121	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
122	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
123	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
124	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
125	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
126	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
127	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
128	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
129	4.5	2.0	33	22	-	-	-	-	-	39
130	4.5	2.0	33	22	-	-	-			

実験例 3

酢酸ビニル含量10%の塩化ビニル系共重合体
(平均重合度300)100部、ジプチル鉛ナレート22部、ブチルステアレート10部、ステアリン酸15部、と共に試料Aを8種混合し実験例1と同様にしてロール滑性を求めたところ20分後にも滑性は4.0を示し良好であった。

特許出願人

三井レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 井 田 明

弁理士 西 鮎 和 之

弁理士 内 田 孝 男

弁理士 山 口 晴 之

6.添附書類の目録

(1) 施密副本	1通
(2) 明細書	1通
(3) 図面	1通
(4) 委任状	1通

7.前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者	住 所
住 所	東京都大田区蒲田3丁目2-6 中綱アパート2-1-24
氏名	篠 田 一 央
住 所	東京都大田区蒲田3丁目2-4 中綱アパート405号
氏名	長 田 利 一
住 所	東京都大田区蒲田3丁目1-2-401 中綱アパート
氏名	篠 田 正 弘

(2) 特許出願人

(3) 代理人

住 所 東京都港区芝平町13番地静光ビル

電話 504-0721

氏名	弁理士(7216) 西 鮎 和 之	同 所
住 所	同 所	同 所
氏名	弁理士(7079) 内 田 孝 男	同 所

氏名 弁理士(7107) 山 口 晴 之

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.